

希土類元素を用いる有機合成

——最近の進歩——

今本恒雄*

Recent Progress in Organic Synthesis with Lanthanoids.

Tsuneo IMAMOTO*

Recent developments of organic transformations using lanthanoid elements are described. This review deals also with novel reactions of organolanthanoid complexes which have potential utility in organic synthesis.

1. はじめに

著者らは、4年程前に「希土類元素を用いる有機合成」と題する総説を本誌に掲載させていただいた¹⁾。当時はこの分野に対する有機化学者の関心が高いとはいい難かったが、その後に希土類ならではの興味深い反応が見出されるとあって、この分野は大きく発展した²⁾。

一方、近年有機ランタノイド錯体に関する研究が盛んに行われ、極めて興味深い錯体が単離されている³⁾。それらの中には、典型元素や *d*-ブロックの遷移元素にみられない独特の反応性を示すものもある。そのユニークな反応性を生かすことによって、新規な有機合成反応が開発されるものと期待される。

ここでは、有機ランタノイド錯体の化学も含めて、1983年以後に発表された希土類を用いる有機合成の研究を紹介したいと思う。なお、硝酸第二セリウムアンモニウム等の4価のセリウムを用いた合成反応については、Kaganらの総説^{2d)}に最近の進歩が記載されているのでここでは割愛する。

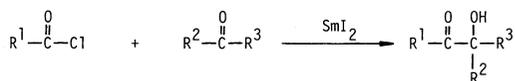
2. 低原子価サマリウムを用いる有機合成

ランタノイド元素の安定な原子価状態は3価であるが、サマリウム、ユーロピウム、イッテルビウムは2価の状態もとる。とりわけ、2価のサマリウムは強力かつ独特の還元作用を示す点で、近年合成化学者の関心

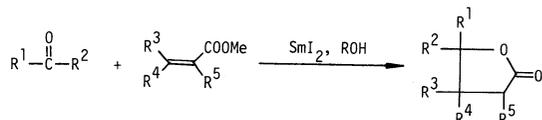
を集めている。実際に反応剤として主に用いられているのはヨウ化サマリウム(II) (SmI_2)であり、これは無水THF中で粉末のサマリウム金属とジヨードエタン⁴⁾または、ヨウ素⁵⁾を反応させることによって深緑色の溶液として得ることが出来る。

ヨウ化サマリウム(II)を用いる有機化学反応の開発研究はKaganらによって創始され⁴⁾、現在までに極めてユニークな反応が多数報告されている。この分野のめざましい進歩は稲永、福沢、Molanderらの精力的な研究によるところが大きい。

SmI_2 によって引き起こされる反応の代表例として、酸塩化物とカルボニル化合物からアシロインを合成する反応をあげることが出来る⁶⁾。この反応は、酸塩化物が2当量の SmI_2 によって還元されてアシルアニオンとなり、それがカルボニル基に付加して進行したものと推定されている。



SmI_2 の強い一電子還元力を生かすことによって、 α, β -不飽和ケトンとカルボニル化合物から一挙に γ -ラク톤を合成することも出来る⁷⁻⁹⁾。興味深いのは、



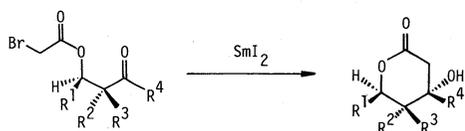
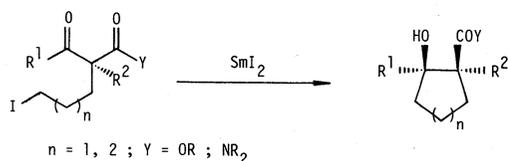
37%のホルマリンをういた場合にも対応するラクトンが生成するように、水が存在していても反応が進行する

* 千葉大学理学部化学教室 ()

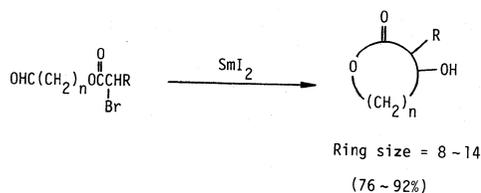
* Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiba University ()

ことである⁷⁾。

Molander らは SmI_2 を反応剤として用いると、分子内 Barbier 反応¹⁰⁻¹³⁾ や Reformatsky 反応¹⁴⁾ が円滑に進行することを見出ししている。サマリウムイオンは酸素原子との親和力が大きく、安定なキレートを形成しやすい。従ってサマリウムを含む環状の遷移状態を経て進行するこれらの反応の立体選択性は非常に良い。

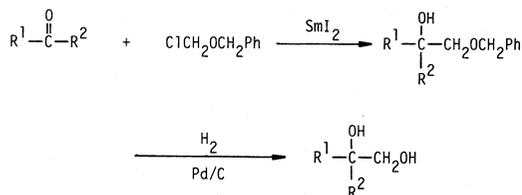


一方、稲永らは分子内 Reformatsky 反応による中および大環状ラク톤の合成に SmI_2 を用いて好結果を得ている¹⁵⁾。この方法の特徴は、従来の方法では得ることが

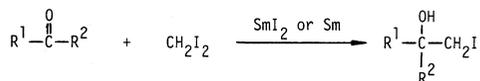


困難な 8,9-員環ラクトンも高収率で合成することが出来ること、かならずしも高度希釈法で反応を行う必要がないことである。この方法を用いて、大環状ラクトン昆虫フェロモンであるフェルラクトン類が合成されている¹⁶⁾。

著者らは、 SmI_2 存在下カルボニル化合物とアルコキシハロメタンを反応させると、アルコキシメチル基が形式上求核付加した生成物が得られることを見出した¹⁷⁾。この反応はカルボニル化合物からの 1,2-ジオールの合成に利用される。

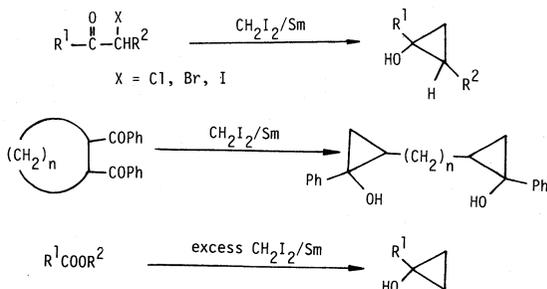


また、 SmI_2 または金属サマリウム存在下カルボニル化合物とジヨードメタンを反応させると合成中間体として有用なヨードヒドリンが得られる。この反応は、稲永らと著者らによって殆んど同時に見出された^{18,19)}。



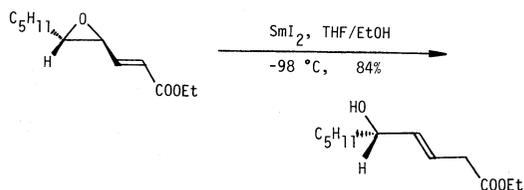
カルボニル化合物の求核的ヨードメチル化反応は従来極めて困難と考えられていたが、サマリウムを用いると室温で容易に達成できる。この方法は、カルボニル化合物から一増炭反応によって直接ヨードヒドリンが得られること、その立体選択性がかなり良い点で、合成的に有用である。

一方、カルボニル化合物として α -ハロケトンや 1,2-ジベンゾイルエタンを用いた場合には、ヨードヒドリンは生成せず、シクロプロパノールが得られる¹⁹⁾。また、カルボニル化合物の代わりにエステルを用いた場合にもシクロプロパノールが生成する²⁰⁾。



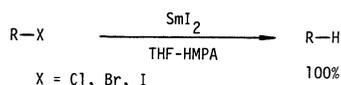
これらのシクロプロパン化反応は、中間体として生成したサマリウムエノラートへの Simmons-Smith 型の反応を経て進行したものと考えられる。実際、リチウムエノラートと $\text{Sm}/\text{CH}_2\text{I}_2$ 系試剤を反応させると、シクロプロパノールが生成する^{21,22)}。

SmI_2 を用いる有機化合物の還元も多数報告されている。 α -ハロケトン等はプロトン源存在下 -78°C で還元される²³⁾。同条件下、エポキシケトンや α,β -不飽和エポキシエステルも位置および立体特異的に還元される²³⁻²⁶⁾。



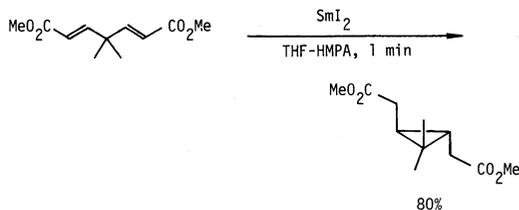
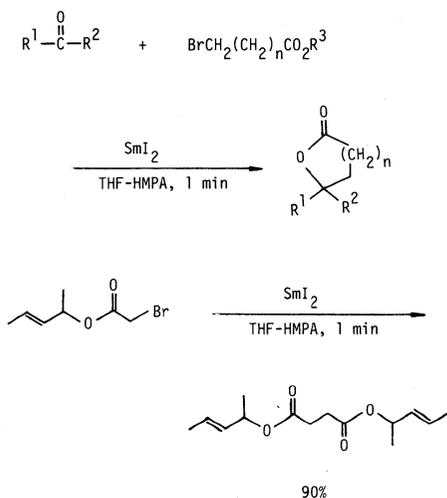
福沢らは α -ジプロモケトンと SmI_2 をオレフィン存在下で反応させると、ジヒドロフラン誘導体が生成することを見出している²⁷⁾。おそらくケトカルベンが中間体として生成し、それがオレフィンと1,3-双極子付加して反応が進行したものと考えられる。

このように SmI_2 のユニークな一電子還元力を利用することによって、従来困難とされていた官能基変換が可能となったが、基質によっては長い反応時間を要したり、あるいは全く反応しないこともある。これに対して稲永らは、 SmI_2 の THF 溶液に HMPA を添加するとその還元力が劇的に増大することを見出した。例えば HMPA が存在しない場合には、その還元数時間ないし数日要する臭化物は、HMPA 存在下室温 1 分以内で還元される²⁸⁾。本法はスルホキシド、スルホン、アミン

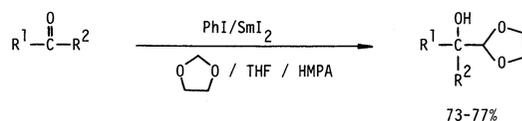


オキシド、エポキシド等の他の官能基の還元にも利用できる^{29,30)}。稲永らはこの還元反応を利用して、天然型酒石酸から非天然型リンゴ酸を合成する新しい方法を開発している³¹⁾。

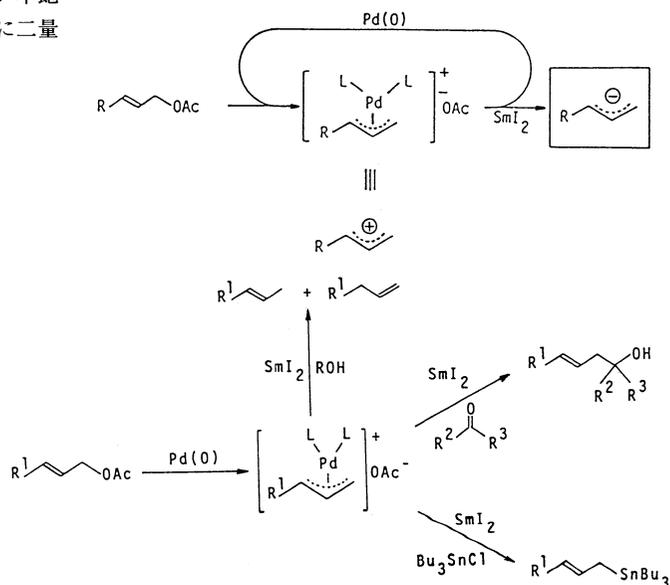
SmI_2 を用いる Barbier 型反応も HMPA によって著しく加速される³²⁻³⁴⁾。また、 α -ハロエステルや α, β -不飽和エステルは HMPA 存在下、すみやかに還元的に二量化される³⁵⁾。



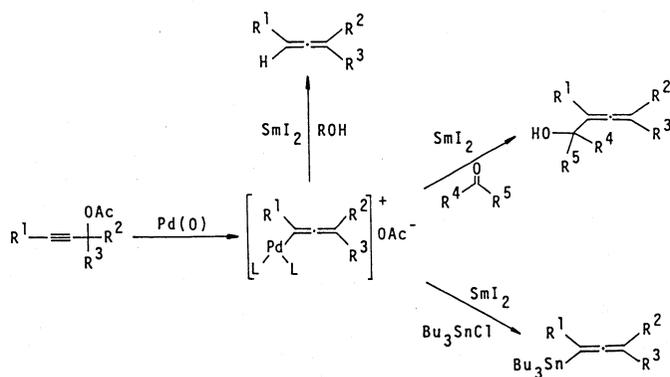
一方、ヨードベンゼンとカルボニル化合物を THF-HMPA 混合溶媒中で反応させると、フェニル基が付加した生成物ではなく、THF 由来の付加物が得られる。また THF の代わりに 1,3-ジオキソランを用いた場合にも類似の反応が起こる。即ち、種々のカルボニル化合物にホルミル基等価体を導入することができる³⁶⁾。



アリルアセートと 0 価のパラジウムとの反応によって生成する π -アリルパラジウムが種々の求核剤と容易に反応することは良く知られているが、 π -アリルパラジウムに SmI_2 を反応させると極性転換がおり、親電子試剤と反応することが稲永らによって見出された。即ち SmI_2 と触媒量のテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム存在下、アリルアセート類はカルボニル化合物やトリブチルスズクロリドと反応する³⁷⁻³⁹⁾。



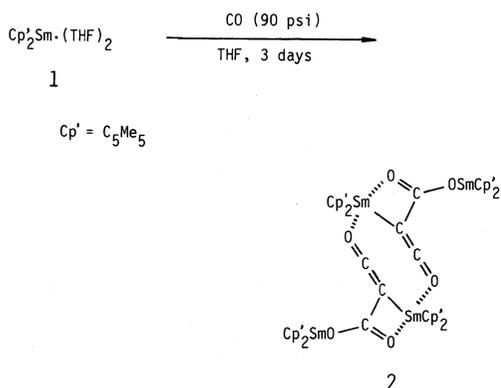
同様にプロパルギルアセートも親電子剤と反応し、主生成物としてアレン誘導体を与える⁴⁰⁻⁴²⁾。



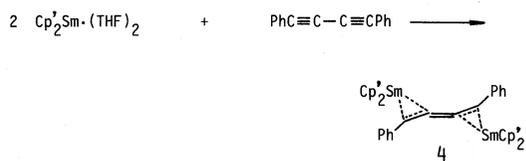
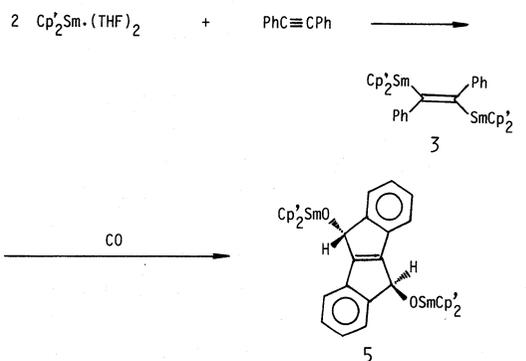
一方, W.J. Evans らは, ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)サマリウム(II)テトラヒドロフラン錯体 $[(C_5Me_5)_2Sm \cdot 2THF]$ (1) を合成するとともに, その反応性について精力的に研究している。

錯体 1 は, 高真空下で蒸発させて調製したサマリウム金属微粒子とペンタメチルシクロペンタジエンを反応させるか, SmI_2 とカリウムペンタメチルシクロペンタジエニドを反応させることによって合成される⁴³⁻⁴⁶⁾。

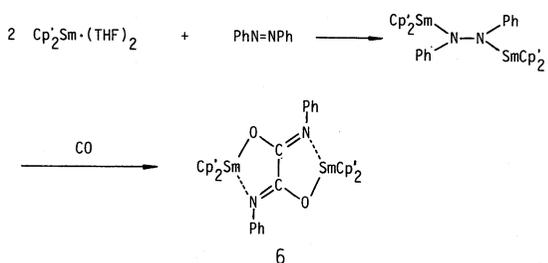
立体的にかさ高いペンタメチルシクロペンタジエニル基を対イオンとして持つこの 2 価のサマリウム錯体は非常に興味深い反応性を示す。例えば, 1 の THF 溶液を一酸化炭素の雰囲気下 3 日間放置すると, 一酸化炭素が 3 量化したケテンカルボキシラートユニット $(OCCC_2O_2)$ を含む興味深い錯体 2 が生成する⁴⁷⁾。



1 はジフェニルアセチレンやジフェニルジアセチレンとも反応し, 錯体 3, 4 を与える^{48,49)}。錯体 3 はさらに一酸化炭素と反応し錯体 5 に変換される⁴⁸⁾。



1 とアゾベンゼンも室温で円滑に反応し, 窒素-窒素二重結合に 2 価のサマリウムが酸化的付加した生成物を与える⁵⁰⁾。この錯体はさらに一酸化炭素と反応し, 驚くべきことに窒素-窒素結合に 2 分子の一酸化炭素が挿入した錯体 6 に変換される⁵¹⁾。



7 をフッ化銀と反応させると、2 価と 3 価の混合原子価からなる 4 核のイッテルビウム錯体 11 が生成する⁷²⁾。

4. 有機セリウム反応剤

3 価のランタノイドは、典型元素や *d*-ブロックの遷移元素とは異なった独特の化学的性質を有している。従って、その有機金属化合物もユニークな反応性を示すものと期待される。筆者らは、無水塩化セリウムに有機リチウム化合物を反応させるとトランスメタレーションが起こり、炭素-セリウム σ -結合を有する有機セリウム反応剤が生成することを見出した⁷³⁻⁷⁵⁾。リチウム化合物としては、アルキルリチウムのみならず、アリル、アルケニルおよびアルキニルリチウムも用いられる。有機セリウム反応剤は、リチウム反応剤と同様にカルボニル

基に求核付加するが、リチウム反応剤と比べて塩基性が低いために副反応を伴うことが少なく、その適用範囲はかなり広い。

すなわち、有機セリウム反応剤は、 β, γ -エノンのようにエノール化しやすいケトンや α -ハロケトンのようにリチオ化されやすいケトンに対しても求核付加し、対応するアルコールを高収率で与える⁷³⁻⁷⁵⁾。また、 α, β -不飽和ケトンとの反応では、1,2-付加物が選択的に生成する⁷⁶⁾。このような独特の反応性を示す有機セリウム反応剤は合成的に有用であり、実際表 1 に示すように、生理活性物質等の合成に利用されている⁷⁷⁻⁹²⁾。

一方、有機リチウム化合物の代わりに Grignard 反応剤を用いた RMgX-CeCl_3 系もかなり良い結果を与える。Grignard 反応剤とカルボニル化合物からアルコールを合成する反応は、言うまでもなく有機合成化学における最も重要な手法の一つであるが、基質によってはエノール化、ケトールの生成、還元、共役付加等のいわゆる異常 Grignard 反応が起こり、目的物が収率良く得られない場合がしばしばある。これに対して、塩化セリウムを添加することによって異常反応が抑えられ、目的物を良

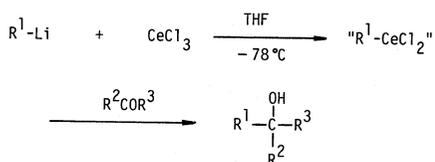
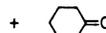
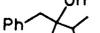
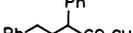


Table 1 Reactions of organocerium reagents with carbonyl compounds.

Carbonyl compound	Reagent	Product	Yield (%)	Reference
	$\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-CeCl}_2$		100	77
	..		82	80
	$\begin{array}{c} \text{CeCl}_2 \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$		92	79
	$\begin{array}{c} \text{OCeCl}_2 \\ \text{OC(CH}_3\text{)}_2 \end{array}$		93	81
	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CeCl}_2$		83	87
$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	$\begin{array}{c} \text{CeCl}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$		72	91
	CeCl_2		50	89
	CH_3CeCl_2		81	90

Table 2 Reactions of RMgX-CeCl₃ with carbonyl compounds.

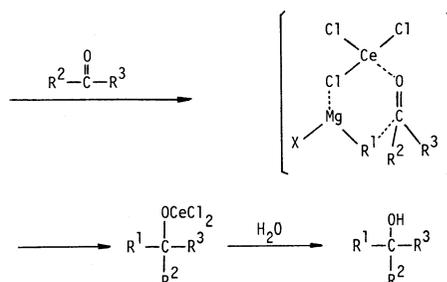
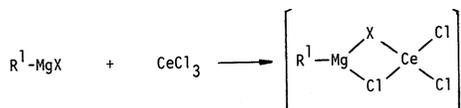
Carbonyl compound	RMgX-CeCl ₃	Product ; Yield ^a
	CH ₃ MgBr-CeCl ₃	 95% (0%)
PhCOCH ₃	 -CeCl ₃	 73% (5%)
	 -CeCl ₃	 80%  trace (3% : 23% ^b 88%)
	 -CeCl ₃	 68% (28%)
	 -CeCl ₃	 52%  3% (3% 58%)
	 -CeCl ₃	 95% (22%)
	 -CeCl ₃	 91% (12% 53%)  5%
	PhMgBr-CeCl ₃	 61% (9%)
PhCH ₂ CO ₂ CH ₃	 -CeCl ₃	 97% (— 96%)  —

a) The figures in parentheses indicate the yields obtained by the use of the Grignard reagents alone.

b) The yield was increased to 23% by very slow addition of cyclopentanone to four molar excess of isopropylmagnesium bromide. G.S. Skinner, F.P. Florentine, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3200 (1954).

好な収率で合成することが出来る^{93,94)}。典型的な例を表 2 に示す。

Grignard 反応剤は塩化セリウムと反応するが⁸, その新しく生成した錯体が σ -錯体であるという証拠は得られていない⁹⁵⁾。おそらくハロゲンイオンが μ -型で結合した 4 員環の錯体が生成し, それがカルボニル化合物と反応するものと考えられる。



RMgX-CeCl₃ 系反応剤は, 有機リチウム化合物から調製されるセリウム反応剤よりも収率の点でやや劣るが,

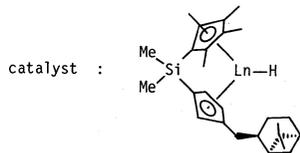
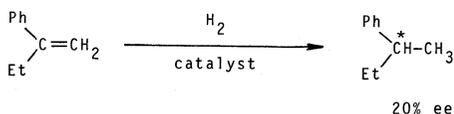
0°C 付近の温和な条件下で行うことが出来ることと、調製が容易な Grignard 反応剤を用いる点で、合成的利用価値が高い。事実、この方法も天然物の合成等に利用されている⁹⁶⁻⁹⁹⁾。

5. 触媒反応

Marks らはランタノイドヒドリド錯体 $[(C_5Me_5)_2LnH]_2$ がオレフィンの重合の触媒として極めて高い活性を示すことを見出した¹⁰⁰⁻¹⁰³⁾。例えば、 $[(C_5Me_5)_2LaH]_2$ 存在下エチレンは室温、1 気圧の条件下で重合する。その重合のターンオーバー数(Nt)は、1,800/h であり、速度は 3,040 g/mmol, min, atm である。この触媒活性は、従来知られている最も活性の高い触媒である Kaminsky の Zr 錯体や第三世代の Ziegler-Natta 触媒と言われている Ti/Al/Mg 系触媒と比較しても、同程度ないしそれらを凌駕するほどである¹⁰⁴⁾。

また、 $[(C_5Me_5)_2LnH]_2$ はオレフィンの水素化の優れた触媒になりうることも明らかにされている¹⁰⁰⁻¹⁰³⁾。特にルテチウムヒドリド錯体 $[(C_5Me_5)_2LuH]_2$ の触媒活性は極めて高く、1-ヘキセンの常温、常圧での水素化のターンオーバー数は 120,000/h である。この触媒活性は d-ブロックの均一系の触媒である Rh(PPh₃)₃Cl (N=650/h) や Ru(H)(Cl)(PPh₃)₃ (N=3,000/h) よりも桁違いに高い。

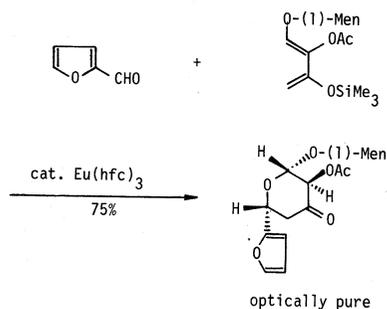
この水素化の機構は、従来の d-ブロックの遷移金属を用いる水素化の機構と異なっている。即ち、酸化的付加と還元的脱離を経て進行するのではなく、金属の原子価の変化を伴わず、水素化分解を経て反応が進行する。このユニークな反応機構とその非常に高い触媒活性故に、この系を用いた不斉水素化反応に興味を持たれるが、最近 Marks らは次式に示す系を用いて実際に不斉誘導が起こることを見出した¹⁰⁵⁾。



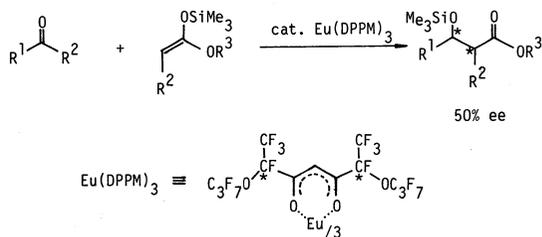
一方、Qian らは $(C_5H_5)_2LnCl/NaH$ 系試剤がオレフィンの水素化の触媒になることを見出している^{106,107)}。またサマリウム金属蒸気を THF と共に凝縮して得たサマリウム微粒子も高い触媒活性を示すことが、今村らに

よって報告されている¹⁰⁸⁻¹¹⁰⁾。筆者らは、 $LaNi_5H_6$ 等のいわゆるランタノイド系水素吸蔵合金の水素化物によってオレフィンやカルボニル化合物等が高収率で還元されることを明らかにした^{111,112)}。しかし、それらの合金の触媒活性はかなり低い。

NMR のシフト試薬を触媒として用いる立体選択的な反応の開発研究も近年盛んに行われている。ヘテロ Diels-Alder 反応¹¹³⁻¹²⁰⁾はその代表的な例であり、特に不斉のシフト試薬を用いた場合にかなり高い光学純度の生成物を与える点で合成的に有用である。ケテンシリルア



セタルとアルデヒドとのアルドール反応も、シフト試薬等を触媒として用いると、収率良くかつかなり高い立体選択性をもって進行する^{121,122)}。また最近、C₂-対称性をもつ光学活性なシフト試薬を用いると良好な不斉収率でアルドール付加物が生成することが報告されている¹²³⁾。



光学活性シフト試薬を NADH モデルの還元反応の触媒として用いた例もある。Eu(tfc)₃ 存在下 α-ケトカルボン酸エステルとジヒドロニコチン酸アミド誘導体を反応させると、最高 55% の不斉収率で還元が進行する¹²⁴⁾。

石田らはユーロピウム塩が触媒となる興味深い光反応を見出した¹²⁵⁾。この反応は Eu(III)/Eu(II) 光レドックス触媒サイクルで進行している。同様な反応条件下、ウラシル誘導体は収率良くヒドロキシメチル化される¹²⁶⁾。

- b) 藤原祐三, 化学増刊 109 “錯体触媒化学の進歩” p.241 (1986)
- c) 今本恒雄, 希土類, No.7, p.1 (1985)
- d) H.B. Kagan, J.L. Namy, *Tetrahedron*, **42**, 6573 (1986)
- e) H.B. Kagan, in *Fundamental and Technological Aspects of Organo f-Elements Chemistry* (Edited by T.J. Marks and I.L. Fragala) p.49, D. Reidel, New York (1985)
- f) H.B. Kagan, J.L. Namy, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Edited by K.A. Gschneider, Jr., L. Eyring) Chapter 50. North Holland Publishing Co., Amsterdam (1984)
- g) N.R. Natale, *Org. Prep. Proced. Int.*, **15**, 389 (1983)
- h) J.R. Long, *Aldrichimica Acta*, **18**, 87 (1985)
- 3) 有機ランタノイド錯体に関する総説類: T.J. Marks, *J. Organomet. Chem.*, **227**, 317 (1982); W.J. Evans, *Adv. Organomet. Chem.*, **24**, 131 (1985); W.J. Evans, *J. Organomet. Chem.*, **250**, 217 (1983); H. Schumann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 474 (1984); M.N. Bochkarev, G.S. Kalinica, L.N. Bochkarev, *Uspekhi Khimii*, **54**, 1362 (1985)
- 4) P. Girard, J.L. Namy, H.B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2693 (1980)
- 5) T. Imamoto, M. Ono, *Chem. Lett.*, **1987**, 501
- 6) J. Soupe, J.L. Namy, H.B. Kagan, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 2869 (1984)
- 7) K. Otsubo, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *ibid.*, **27**, 5763 (1986)
- 8) S. Fukuzawa, A. Nakanishi, T. Fujinami, S. Sakai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 624
- 9) S. Fukuzawa, M. Iida, A. Nakanishi, T. Fujinami, S. Sakai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 920
- 10) G.A. Molander, J.B. Etter, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3281 (1984)
- 11) G.A. Molander, J.B. Etter, *J. Org. Chem.*, **51**, 1778 (1986)
- 12) G.A. Molander, J.B. Etter, *Synth. Commun.*, **17**, 901 (1987)
- 13) G.A. Molander, J.B. Etter, P.W. Zinke, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 453 (1987)
- 14) G.A. Molander, J.B. Etter, *ibid.*, **109**, 6556 (1987)
- 15) T. Tabuchi, K. Kawamura, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 3889 (1986)
- 16) 森谷司, 稲永純二, 山口勝, 日化第 55 秋季年会講演予稿集 II, 4V30, p.747 (1987)
- 17) T. Imamoto, T. Takeyama, M. Yokoyama, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3225 (1984)
- 18) T. Tabuchi, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *ibid.*, **27**, 3891 (1986)
- 19) T. Imamoto, T. Takeyama, H. Koto, *ibid.*, **27**, 3243 (1986)
- 20) T. Imamoto, H. Kaneko, to be published
- 21) T. Imamoto, N. Takiyama, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 1307 (1987)
- 22) G.A. Molander, J.B. Etter, *J. Org. Chem.*, **52**, 3944 (1987)
- 23) G.A. Molander, G. Hahn, *ibid.*, **51**, 1135 (1986)
- 24) G.A. Molander, G. Hahn, *ibid.*, **51**, 2596 (1986)
- 25) G.A. Molander, B.E. LaBelle, G. Hahn, *ibid.*, **51**, 5259 (1986)
- 26) K. Otsubo, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4437 (1987)
- 27) S. Fukuzawa, T. Fujinami, S. Sakai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 919
- 28) J. Inanaga, M. Ishikawa, M. Yamaguchi, *Chem. Lett.*, **1987**, 1485
- 29) M. Matsukawa, T. Tabuchi, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *ibid.*, **1987**, 2101
- 30) 半田裕一, 松川美葉弥, 稲永純二, 山口勝, 日化第 54 春季年会講演予稿集 II, 2 III P 25, p.1388 (1987)
- 31) 楠田和宏, 稲永純二, 山口勝, 日化第 55 秋季年会講演予稿集 II, 4V29, p.747 (1987)
- 32) K. Otsubo, K. Kawamura, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *Chem. Lett.*, **1987**, 1487
- 33) S. Fukuzawa, T. Fujinami, S. Sakai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 475
- 34) H. Suginome, S. Yamada, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 3963 (1987)
- 35) 大坪健児, 田渕学典, 稲永純二, 山口勝, 日化第 52 春季年会講演予稿集 II, 2Z08, p.1612 (1986)
- 36) M. Matsukawa, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 5877 (1987)
- 37) T. Tabuchi, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *ibid.*, **27**, 601 (1986)
- 38) T. Tabuchi, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *ibid.*, **27**, 1195 (1986)
- 39) T. Tabuchi, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *ibid.*, **28**, 215 (1987)
- 40) T. Tabuchi, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *ibid.*, **27**, 5237 (1986)
- 41) T. Tabuchi, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *Chem. Lett.*, **1987**, 2275
- 42) 田渕学典, 稲永純二, 山口勝, 日化第 53 秋季会講演予稿集 3L34, p.751 (1986)
- 43) W.J. Evans, I. Bloom, W.E. Hunter, J.L. Atwood, *Organometallics*, **4**, 112 (1985)
- 44) W.J. Evans, J.W. Grate, H.W. Choi, I. Bloom, W.E. Hunter, J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 941 (1985)
- 45) W.J. Evans, L.A. Hughes, T.P. Hanusa, *ibid.*,

- 106, 4270 (1984)
- 46) W.J. Evans, L.A. Hughes, T.P. Hanusa, *Organometallics*, **5**, 1285 (1985)
- 47) W.J. Evans, J.W. Grate, L.A. Hughes, H. Zhang, J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3728 (1985)
- 48) W.J. Evans, L.A. Hughes, D.K. Drummond, H. Zhang, J.L. Atwood, *ibid.*, **108**, 1722 (1986)
- 49) W.J. Evans, R.A. Keyer, H. Zhang, J.L. Atwood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 837
- 50) W.J. Evans, D.K. Drummond, S.G. Bott, J.L. Atwood, *Organometallics*, **5**, 2389 (1986)
- 51) W.J. Evans, D.K. Drummond, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7440 (1986)
- 52) W.J. Evans, D.K. Drummond, to be published
- 53) W.J. Evans, T.A. Ulibarri, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4292 (1987)
- 54) W.J. Evans, J.W. Grate, I. Bloom, W.E. Hunter, J.L. Atwood, *ibid.*, **107**, 405 (1985)
- 55) W.J. Evans, I. Bloom, W.E. Hunter, J.L. Atwood, *Organometallics*, **4**, 112 (1985)
- 56) ジシクロペンタジエニルサマリウム ($(C_5H_5)_2Sm$) もユニークな還元作用を示すことが報告されている。J.L. Namy, J. Collin, J. Zhang, H.B. Kagan, *J. Organomet. Chem.*, **328**, 81 (1987); J. Collin, J.L. Namy, H.B. Kagan, *Inorg. Chim. Acta*, **140**, 29 (1987)
- 57) K. Yokoo, T. Fujiwara, Y. Yamanaka, H. Taniguchi, Y. Fujiwara, *J. Org. Chem.*, **49**, 3237 (1984)
- 58) A.B. Sigalov, L.F. Rybakova, I.P. Beletskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1983, 1692
- 59) Y. Yokoo, N. Mine, H. Taniguchi, Y. Fujiwara, *J. Organomet. Chem.*, **279**, C19 (1985)
- 60) K. Yokoo, Y. Fujiwara, T. Fukagawa, H. Taniguchi, *Polyhedron*, **2**, 1101 (1983)
- 61) K. Yokoo, Y. Yamanaka, T. Fukagawa, H. Taniguchi, Y. Fujiwara, *Chem. Lett.*, 1983, 1301
- 62) A.B. Sigalov, E.S. Petrov, L.F. Rybakova, I.P. Beletskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1983, 2615
- 63) Z. Hou, N. Mine, Y. Fujiwara, H. Taniguchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 1700
- 64) Z. Hou, Y. Fujiwara, T. Jintoku, N. Mine, K. Yokoo, H. Taniguchi, *J. Org. Chem.*, **52**, 3524 (1987)
- 65) Z. Hou, K. Takamine, Y. Fujiwara, H. Taniguchi, *Chem. Lett.*, 1987, 2061
- 66) Z. Hou, H. Taniguchi, Y. Fujiwara, *ibid.*, 1987, 305
- 67) Y. Fujiwara, private communication
- 68) R.A. Andersen, J.M. Boncella, C.J. Burns, J.C. Green, D. Hohl, N. Rösch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 405
- 69) C.J. Burns, R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 941 (1987)
- 70) C.J. Burns, R.A. Andersen, *ibid.*, **109**, 915 (1987)
- 71) C.J. Burns, R.A. Andersen, *ibid.*, **109**, 5853 (1987)
- 72) C.J. Burns, D.J. Berg, R.A. Andersen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 272
- 73) T. Imamoto, T. Kusumoto, Y. Tawarayama, Y. Sugiura, T. Mita, Y. Hatanaka, M. Yokoyama, *J. Org. Chem.*, **49**, 3904 (1984)
- 74) T. Imamoto, Y. Sugiura, N. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 4233 (1984)
- 75) 今本恒雄, 楠本哲生, 杉浦保志, 鈴木伸子, 滝山信行, 日化, 1985, 445
- 76) T. Imamoto, Y. Sugiura, *J. Organomet. Chem.*, **285**, C21 (1985)
- 77) M. Suzuki, Y. Kimura, S. Terashima, *Chem. Lett.*, 1984, 1543
- 78) M. Suzuki, Y. Kimura, S. Terashima, *Chem. Pharm. Bull.*, **34**, 1531 (1986)
- 79) K. Suzuki, T. Ohkuma, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 861
- 80) Y. Tamura, M. Sato, H. Ohe, A. Akai, Y. Kita, *ibid.*, 1985, 1549
- 81) K. Nagasawa, H. Kanbara, K. Matsushita, K. Ito, *ibid.*, 1985, 6477
- 82) S. Fukuzawa, T. Fujinami, S. Sakai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 777
- 83) S. Fukuzawa, T. Tsuruta, T. Fujinami, S. Sakai, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1987, 1473
- 84) M. Kawasaki, F. Matsuda, S. Terashima, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 2693
- 85) K. Suzuki, private communication
- 86) J.D. White, E.G. Nolen, Jr., C.H. Miller, *J. Org. Chem.*, **51**, 1150 (1987)
- 87) C.R. Johnson, B.D. Tait, *ibid.*, **52**, 281 (1987)
- 88) C.R. Johnson, J.F. Kadow, *ibid.*, **52**, 1493 (1987)
- 89) L.A. Paquette, K.S. Learn, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7873 (1986)
- 90) S.E. Denmark, T. Weber, D.W. Piotrowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2224 (1987)
- 91) B.S. Guo, W. Doubleday, T. Cohen, *ibid.*, **109**, 4710 (1987)
- 92) M.B. Anderson, P.L. Fuchs, *Syn. Commun.*, **17**, 621 (1987)
- 93) T. Imamoto, N. Takiyama, K. Nakamura, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 4763 (1985)
- 94) T. Imamoto, N. Takiyama, K. Nakamura, to be published
- 95) T. Imamoto, T. Kusumoto, M. Yokoyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, 1042

- 96) K. Suzuki, K. Tomooka, E. Katayama, T. Matsu-
moto, G. Tsuchihashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**,
5221 (1986)
- 97) J.H. Rigby, J.Z. Wilson, C. Senanayake, *Tet-
rahedron Lett.*, **1986**, 3229
- 98) B.A. Narayanan, W.H. Bunnelle, *ibid.*, **28**, 6261
(1987)
- 99) T. Fujisawa, M. Funabora, Y. Ukaji, T. Sato,
Chem. Lett., **1988**, 59
- 100) H. Mauermann, P.N. Swepston, T.J. Marks,
Organometallics, **4**, 200 (1985)
- 101) G. Geske, H. Lauke, H. Mauermann, P.N. Swep-
ston, H. Schumann, T.J. Marks, *J. Am. Chem.
Soc.*, **107**, 8091 (1985)
- 102) G. Geske, L.E. Schock, P.N. Swepston, H.
Schumann, T.J. Marks, *ibid.*, **107**, 8013 (1985)
- 103) G. Geske, H. Lauke, H. Mauermann, H. Schu-
mann, T.J. Marks, *ibid.*, **107**, 8111 (1985)
- 104) Watson らも $[(C_5Me_5)_2LuH]_2$ がオレフィンの重合
の触媒になりうることを見い出している。P.L.
Watson, G.W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **15**,
51 (1985)
- 105) Y. Tsuji, T.J. Marks, to be published
- 106) C. Qian, Y. Ge, D. Deng, Y. Gu, *Acta Chimica
Sinica*, **45**, 210 (1987)
- 107) C. Qian, private communication
- 108) H. Imamura, A. Ohmura, S. Tsuchiya, *Chem.
Lett.*, **1984**, 203
- 109) H. Imamura, A. Ohmura, E. Haku, S. Tsuchiya,
J. Catal., **96**, 139 (1985)
- 110) H. Imamura, E. Haku, S. Tsuchiya, *Lanthanides
and Actinides Research*, **2**, 79 (1987)
- 111) T. Imamoto, T. Mita, M. Yokoyama, *J. Chem.
Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 163
- 112) T. Imamoto, T. Mita, M. Yokoyama, *J. Org.
Chem.*, **52**, 5695 (1987)
- 113) M. Bednarski, S. Danishefsky, *J. Am. Chem.
Soc.*, **105**, 6968 (1983)
- 114) S. Danishefsky, D.F. Harvey, G. Quallich, B.J.
Uang, *J. Org. Chem.*, **49**, 392 (1984)
- 115) S. Danishefsky, M. Bednarski, *Tetrahedron Lett.*,
25, 721 (1984)
- 116) S. Danishefsky, M. Bednarski, *ibid.*, **26**, 2507
(1985)
- 117) M.M. Midland, R.S. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*,
106, 4296 (1984)
- 118) S. Castellino, J.J. Sims, *Tetrahedron Lett.*, **25**,
2307 (1984)
- 119) S. Castellino, J.J. Sims, *ibid.*, **25**, 4059 (1984)
- 120) M. Quimper, K. Jankowski, *J. Chem. Soc., Chem.
Commun.*, **1987**, 676
- 121) K. Takai, C.H. Heathcock, *J. Org. Chem.*, **50**,
3247 (1985)
- 122) A.E. Vougioukas, H.B. Kagan, *Tetrahedron Lett.*,
28, 5513 (1987)
- 123) 寺田真浩, 三上幸一, 中井武, 日化第 52 春季年会
講演予稿集 II, 3Y30, p.1557 (1986); 三上幸一,
寺田真浩, 中井武, 有機合成化学協会多摩シンポ
ジウム講演予稿集, B10, p.82 (1987)
- 124) S. Zehami, G. Gelbard, *J. Chem. Soc., Chem.
Commun.*, **1985**, 1162
- 125) A. Ishida, S. Toki, S. Takamuku, *Chem. Lett.*,
1985, 893
- 126) A. Ishida, S. Toki, S. Takamuku, *J. Chem. Soc.,
Chem. Commun.*, **1985**, 1481
- 127) J.L. Namy, J. Soupe, J. Collin, H.B. Kagan, *J.
Org. Chem.*, **49**, 2045 (1984)
- 128) T. Okano, M. Matsuoka, H. Konishi, J. Kiji,
Chem. Lett., **1987**, 181
- 129) N. Mine, Y. Fujiwara, H. Taniguchi, *ibid.*, **1986**,
357
- 130) R.R. Thomas, V. Chebolu, A. Sen, *J. Am. Chem.
Soc.*, **108**, 4096 (1986)
- 131) M. Ouertani, J. Collin, H.B. Kagan, *Tetrahedron*,
41, 3689 (1985)
- 132) A.E. Vougioukas, H.B. Kagan, *Tetrahedron Lett.*,
28, 6065 (1987)
- 133) T. Imamoto, T. Takeyama, T. Kusumoto, *Chem.
Lett.*, **1985**, 1491
- 134) K. Soai, S. Niwa, T. Yamanoi, H. Hikima, M.
Ishigaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**,
1018
- 135) A.L. Gemal, J.-L. Luche, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**,
5454 (1981)
- 136) S. Fukuzawa, T. Fujinami, S. Yamauchi, S.
Sakai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1018
- 137) T. Imamoto, T. Kusumoto, N. Suzuki, K. Sato,
J. Am. Chem. Soc., **107**, 5301 (1985); 今本恒雄,
有機化, **45**, 592 (1987)
- 138) S. Collins, Y. Hong, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4391
(1987)
- 139) W.J. Evans, J.H. Meadows, T.P. Hanusa, *J. Am.
Chem. Soc.*, **106**, 4454 (1984)
- 140) W.J. Evans, J.H. Meadows, W.E. Hunter, J.L.
Atwood, *Organometallics*, **2**, 1252 (1983)
- 141) W.J. Evans, T.P. Hanusa, J.H. Meadows, *ibid.*,
6, 295 (1987)
- 142) W.J. Evans, J.W. Grate, R.J. Doedens, *J. Am.
Chem. Soc.*, **107**, 1671 (1985)
- 143) W.J. Evans, R. Dominguez, T.P. Hanusa, *Orga-
nometallics*, **5**, 1291 (1986)
- 144) W.J. Evans, I. Bloom, W.E. Hunter, J.L.
Atwood, *ibid.*, **2**, 709 (1983)
- 145) W.J. Evans, J.H. Meadows, W.E. Hunter, J.L.
Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1291 (1984)
- 146) P.L. Watson, *ibid.*, **105**, 6491 (1983)

- 147) J.M. Boncella, R.A. Andersen, *Organometallics*, **4**, 205 (1985)
- 148) T.J. Tilley, R.A. Andersen, A Zalkin, *Inorg. Chem.*, **22**, 856 (1983)
- 149) C. Qian, C. Ye, Y. Li, *J. Organomet. Chem.*, **302**, 171 (1986)
- 150) C. Qian, Y.Ge. *ibid.*, **299**, 97 (1986)
- 151) G.Z. Suleimanov, V.N. Khandozhko, L.T. Abdulaeva, R.R. Shifrina, K.S. Khalilov, N.E. Kolobova, I.P. Beletskaya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 191
- 152) I.P. Beletskaya, G.Z. Suleimanov, R.R. Shifrina, R. Yu. Mekhdiev, T.A. Agdamski, V.N. Khandozhko, N.E. Kolobova, *J. Organomet. Chem.*, **299**, 239 (1986)
- 153) J.G. Brennan, F.G.N. Cloke, A.A. Sameh, A. Zalkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1668

次 号 予 定

巻 頭 言

総説および総合論文

- | | | |
|---------------------------------|-----|-------|
| 最近のモルヒナン合成における新展開 | 横 松 | 力 皓 |
| TCNQ 誘導体の合成と性質 | 小 林 | 啓 二 |
| アミノホスホン酸 | 真 崎 | 康 博 |
| 酸化還元に伴う金属-炭素 σ の結合の開裂と生成 | 山 内 | 清 一 |
| 特異な構造と機能を有する芳香族系複素環化合物の合成とその応用 | 福 住 | 俊 夫 |
| 多官能性天然生理活性物質の全合成 | 瀬 恒 | 潤 一 郎 |
| カルシウム原子を用いる有機カルシウム化合物の合成 | 丹 羽 | 治 樹 |
| ケミカルス覚え書き | 持 田 | 邦 夫 |
| DL-リンゴ酸 | 白 石 | 俊 訓 |

十 字 路

- | | | |
|--------------------------|---|---------|
| 外圏型電子移動反応—内圏型電子移動反応 | } | 福 住 俊 一 |
| 低温マトリックス | | |
| 光電子移動反応 | | |
| 酸化-還元電位 特に単位 V (vs. SCE) | | |
- REVINDEX, 新しい合成, ほか